パルス光励起による過渡的光学過程の理論(非平衡系統計力学の基礎研究懇話会-第2回久保セミナー-,研究会報告)

相原, 正樹

参考文献

1. J. B. Johnson, Phys. Rev. **26** (1925) 71.
2. R. Voss and J. Clarke, Phys. Rev. **B13**(1976)556.
3. F. N. Hooge, T. G. M. Kleinpenning and L. K. J. Vandamme, Reports on Progress in Physics, **44**(1981)479.
4. T. G. M. Kleinpenning Physica B, C **103**(1981)340.
5. M. Mihaila, *Noise in Physical Systems*-1985, ed. by A. D' Amico and P. Mazzetti, p.433 and p.437, North-Holland.

パルス光励起による過渡的光学過程の理論

山口大　相　原　正　樹

1. はじめに

物質を共鳴的に光励起すると，物質は非平衡状態に励起され，その後平衡状態に向って緩和する。その際，励起された物質は自分がどの光子によって励起されたかを覚えていてそこから放出される光子が入射光子と相関を持つ過程と，物質が入射光子の情報を忘れてしまってそこから放出される光子はもはや入射光子との相関を持たない過程と，２つの過程が存在する。前者においては光吸収と光放出が相関を持った全体として一つの量子過程である“光散乱”現象であり，後者においては光吸収と光放出は量子相関の切れた２段階過程となった“ルミネッセンス”現象である。これらをいかに統一的に理解するかが共鳴２次光学過程の問題である。この光励起に伴なう緩和現象の特徴は，光子エネルギー（可視光で数eV，温度にすると数万度）が大きいため平衡状態から大きく離れた非平衡状態からの特徴的な緩和現象が現れる事と，量子的コヒーレンスが問題に本質的にかかわってくる事である。

共鳴２次光学過程に関する議論は，古くはDiracの量子力学の有名な教科書にすでに現れており，光散乱は入射光子エネルギーが原子の遷移エネルギーに共鳴した場合は，独立な光吸収と光放出に分れてしまうと結論している。[1] しかし，Diracのこの結論は励起光のスペクトルが原子の吸収スペクトルより十分に拡いと仮定している事に留意しなければならない。Heitlerは，励起光のスペクトルが原子の吸収スペクトルよりも狭い場合には，光吸収と光放出は切り離し

ては考えられない単一量子過程になっている事を，これも有名な輻射の量子論の教科書の中で詳しく検討している。[2)]

この両者の議論は単純な２準位原子における現象に限られていたが，系が熱浴の影響を受ける事によって記憶を部分的に失ない，入射光と相関の無いルミネッセンス成分が相関のある散乱成分と共に現れる。日本でも10年程前から統計力学，光物性，量子エレクトロニクスの分野から活発な議論が持ち上った。その当時の論争の中心は散乱現象とルミネッセンス現象の概念的関係で，特に熱浴の相関時間の有限性，つまり熱浴の有色性がもたらす効果であった。熱浴の相関時間が有限であるという事は，熱浴（もはや熱浴と呼ぶのは適当でなく外部系とでも呼ぶべきかもしれない）が系に及ぼす影響は単に系の記憶を失なわせるのではなく熱浴自身のコヒーレンスが散乱とルミネッセンスの関係をより微妙かつ興味深いものにする。つまり，散乱とルミネッセンスは原理的にも明確に区別のつくものではなくなり，両者の中間の性格を持った成分が現れる様になる。

その後一時，散乱かルミネッセンスかという論争に皆が疲れ(?)下火になった感があったが，ここ数年前からパルス光励起による時間に依存した共鳴２次光学過程の理論と実験の両面からの進展により，再び盛り上りを見せている。最初に“物質を共鳴的に励起すると，…”と書いたが，時間と共にどの様に緩和するのかを知る事は通常の定常励起では直接にはできず，発光スペクトルからその様子を類推することになる。つまり，入射光のエネルギーを変化させた時に，それと共にスペクトル位置を変える発光成分を散乱し，そしてスペクトル位置を変えない発光成分をルミネッセンスとみなす事である。しかしこれは単純な均一に拡がった２準位原子系以外，例えば不均一拡がりを持つ系，Ｆ中心の様な拡いスペクトルを持った強結合系，並進運動をする励起子系などにおいては，共鳴的に増大したルミネッセンス成分があたかも散乱成分の様に見える。従ってパルス励起により，両成分の時間変化に着目する事が重要になる。

時間変化に着目するという事は理論的には時間に依存したスペクトル，つまり時間分解スペクトルを計算する事を意味する。しかし，ここで原理的な問題が生ずる。すなわち，時間分解スペクトルというのはある時刻の光子エネルギーを計算するのであるが，量子力学における時間とエネルギーの間の不確定性関係のため厳密には意味のないものである。しかし，時間とエネルギーに適当な不確定幅を許す事により，実際に観測可能な量となる。同じ不確定性関係でも位置と運動量の場合は，演算子の交換関係が両者の不確定性関係を保障しているが，時間は単なるパラメータなので，光子の観測過程にまで立ち入って時間とエネルギーの不確定性関係を正しく考慮に入れなければならない。

以下では，パルス励起による共鳴２次光学過程における放出光の時間分解スペクトルの公式

の導出と，それから得られる結果の概要について述べる。

2. 過渡的共鳴2次光学過程における時間分解スペクトル

本節では，パルス光を物質に入射した場合に，物質から放出される光の時間に依存したスペクトル，つまり時間分解スペクトルについて述べる。[3-5] 時間分解スペクトルを調べる事の目的は，主に3つある。第一は，励起後から発光前の物質の非平衡中間状態における緩和のダイナミックスを実時間で直接に捉え，“虚”過程による散乱的振舞から“実”過程によるルミネッセンス的振舞への移行の様相をより明らかにする事である。第二は，不均一なスペクトル拡がり（励起子系における空間分散によるエネルギー幅も含む）を持つ系での散乱的成分をルミネッセンス的成分から分離して見い出す事である。単なる定常スペクトルでは，不均一拡がりの中の，入射光子エネルギーに共鳴した成分があたかも散乱的成分の様に見えるからである。第三は，光と直接相互作用する系と，外部系との相互作用が大きい強結合系において現れるホットルミネッセンスを選択的に観測する事である。ホットルミネッセンスは励起状態の緩和過程に直接関係する点で重要であるが，時間的に遅れて現れる通常ルミネッセンスの裾にかくれて定常スペクトルでは十分な情報が得られないからである。

2次光学過程における時間分解スペクトルの導出については固体物理に解説[6] を書いておいたので，ここでは導出の基本点についてやや詳しく述べよう。まず注意すべき事は，現在の量子力学の定式化は，時間とエネルギーの不確定性関係を自動的に含む様にはなっていない事である。時間に依存したシュレディンガー方程式（もっと一般には統計演算子の運動方程式）を正しく解いて，ある力学変数の期待値を求めれば，位置と運動量の間の不確定性関係は自動的に満たされている。$[x_{\mathrm{op}}, p_{\mathrm{op}}] = i\hbar$ なので必らず $\Delta x\, \Delta p \geqq \hbar/2$ が成立しているからである。しかし時間 t はシュレディンガー方程式中に演算子ではなく単なるパラメータとして含まれている。従って時間の不確定性 Δt とはいったい何か，また何らかの方法で Δt を定義したとしても，$\Delta t\, \Delta E \geqq \hbar/2$ と矛盾がない様に必要な観測量を得るのにはどうしたら良いかという事である。

Δt の定義について述べる前に，波動関数 $\psi(x, t)$ の x と t の意味の違いについて初学者の為にコメントしておこう。時間に依存したシュレディンガー方程式の元の形は

$$i\hbar \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} |\psi(t)\rangle = H(x_{\mathrm{op}}, p_{\mathrm{op}}) |\psi(t)\rangle$$

で，シュレディンガー表示をとった波動関数 $\psi(x, t) \equiv \langle x | \psi(t) \rangle$ における x と t の役割は元来異なる事に留意しなければならない。つまり $|\psi(x, t)|^2$ は $|\langle x | \psi(t) \rangle|^2$ なので x に関

する確率分布を意味し，$|\psi(x)|^2$の幅が$\varDelta x$であるが，tは確定したパラメータである。しかしこの事をあまり強調し過ぎて，Landauの様に "The energies can be measured to any degree of accuracy at any instant."[7]の様に言うのは言い過ぎというよりむしろ誤りであろう。確かに量子力学における遷移確率$\sin^2[(E'-E)t/2\hbar]/(E'-E)^2$などの表式にはエネルギーと時間とが確定した変数となっているが，このエネルギーE（およびE'）を不確定さなしに観測する手段は何も存在しないからである。不確定さなしにエネルギーを決めるには孤立系のエネルギー固有状態しかなく，これは非測定系が非孤立系という大前提を忘れたことになる。

さて，本論に戻って，共鳴2次光学過程における時間分解スペクトルにおいて$\varDelta t$とは何かを考えよう。時間分解スペクトルを理論的に取り扱う場合，まず思いつくのが波数k（すなわちエネルギー$E=\hbar ck$）を持つ放出光子の単位時間当りの出現確率

$$I(E,\ t)=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle k|\rho(t)|k\rangle \quad (\rho(t)\text{は統計演算子}) \tag{1}$$

である。この量はしかしながら負になる事があり，スペクトルとしての物理的意味を持っていない。その理由は明らかにEとtの不確定性関係を考慮していない事によるものであり，Landauの様に考えると誤りをおかす例であろう。次に現れた表式は，Eとtの不確定幅を具体的に考慮に入れる為に，分解能$\varDelta E$を持つ分光器を考え，まず"瞬時スペクトル"$I_{\mathrm{ins}}(E,\ \varDelta E,\ t)$なる量を定義し，それを更にシャッターの開放時間$\varDelta t$について積分した

$$I(E,\ \varDelta E,\ t,\ \varDelta t)=\int_t^{t+\varDelta t}\mathrm{d}t' I_{\mathrm{ins}}(E,\ \varDelta E,\ t') \tag{2}$$

である。この一見正しそうな式も，負にならない様にはできたものの，いくつかの物理的でない結果を導く。その理由は，光子エネルギー測定のための分光器と時間測定のためのシャッターとは光子測定の過程において互いに干渉するため，(2)の様に両者を独立なものとして単に積分したのではだめなのである。問題点をはっきりさせるために，光子の飛来時刻を正確に決定し得る理想的な光子検出器をまず考える。光の電場の複素振幅に対する演算子を$E(\vec{r},\ t)$（簡単の為にスカラー量とする）とすると，良く知られている様に，光子が場所$\vec{r}$で時刻tに検出される確率は電場の強度の量子統計力学的期待値

$$I(\vec{r},\ t)=\langle E^{\dagger}(\vec{r},\ t)E(\vec{r},\ t)\rangle \tag{3}$$

で与えられる。時刻tを正確に決めたのだから，当然の事ながら上式には光子エネルギーに関する情報はいっさい含まれていない。そこで光子エネルギーを知るために，検出器の前に分光

器をおいたとしよう。光子エネルギーは光子運動量を知れば分る。運動量を知るには，位置と運動量の不確定性関係（これは良く分っている）より，一点の電場ではなくある領域での電場の情報が必要となる。つまり (3) において $E(\vec{r}, t)$ の換りに実効電場

$$E_e(\vec{r}t) = \int d\vec{r}' S(\vec{r}-\vec{r}') E(\vec{r}', t) \tag{4}$$

を考える事を意味する。ここに，$S(\vec{r}-\vec{r}')$ はアドミッタンス関数と呼ばれるもので分光器の特性と関係している。通常，ほぼ周期的な関数で，その平均周期と周期の分布幅が平均光子エネルギーと分解能を与える。導出の詳細は文献 6 を参照して頂く事にして，2 次光学過程の時間分解スペクトルの表式は結局（$\hbar=1$）

$$\begin{aligned} I(\Omega_i, \Omega_s, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{\infty} dt'_1 \int_{-\infty}^{t'_1} dt'_2\, e^{i\Omega_s(t_1-t'_1)} \\ &\times e^{i\Omega_i(t'_2-t_2)} \widetilde{F}_s(t-t_1) \widetilde{F}_s(t-t'_1) \widetilde{F}_i(t_2-t_0) \widetilde{F}_i(t'_2-t_0) \\ &\times \mathrm{Tr}\,[M_i e^{i(H^{(e)}+i\gamma)(t'_1-t'_2)} M_s^\dagger e^{iH^{(g)}(t_1-t'_1)} M_s \\ &\times e^{-i(H^{(e)}-i\gamma)(t_1-t_2)} M_i^\dagger e^{-iH^{(g)}(t_2-t'_2)} \widetilde{\rho}_m] \end{aligned} \tag{5}$$

となる。パラメータの意味は次のとおりである。

Ω_i ：平均の入射光子エネルギー

Ω_s ：平均の放出光子エネルギー

t ：平均の光子放出時刻

t_0 ：平均の光子吸収時刻

$\widetilde{F}_s$ ：分光器の応答関数

$\widetilde{F}_i$ ：入射光パルスの波形関数

$M_{i,s}$：物質の脱励起演算子

$M^\dagger_{i,s}$：物質の励起演算子

$H^{(g)}$：物質の基底部分空間でのハミルトニアン

$H^{(e)}$：物質の励起部分空間でのハミルトニアン

$\widetilde{\rho}_m$ ：物質の熱平衡状態の統計演算子

ここで Ω_i と Ω_s は平均の光子エネルギーで，$\widetilde{F}_i$ と $\widetilde{F}_s$ の幅の逆数程度の不確定性を持っている。そして時刻 t も平均値で不確定性を持っていると書くと，おそらく反論があるであろう。つま

り，(5)の t は元は(3)の t であり正確に決まった時刻であるはずと。確かに，t は光子の検出時刻として確定しているが，我々が物理現象として着目しているのは物質からの光子の放出時刻であり，これは不確定性を有する。分光器により，光子エネルギーを測定しようとしているからである。つまり，光子のエネルギー（運動量）を測定するために，分光器の中では多くの異なった経路（例えば回折格子では異なったスリットからの回折経路）に関する光子の量子力学的重ね合せの状態が実現されているからである。それらの光路差の分布による時間幅 Δt は丁度分光器のエネルギー分解能 ΔE と $\Delta t\,\Delta E \sim \hbar$ の関係にあり，これはまさに不確定性関係である。具体的には(5)において，光子の放出時刻 $t_1\,(t_1')$ は $\widetilde{F}_{\mathrm{s}}$ により分布を持っており，t はその平均値としての意味を持つ((3)と(5)の t は物質から分光器までの単なる遅延時間だけ異なるがそれは重要ではない)。(5)を導く際に，物質と測定系は十分に離れているとし，t_1 と t_1' 積分の上限を∞にした事をつけ加えておく。

時間分解スペクトルの表式(5)は，ハイパー演算子 $L^{(\alpha\beta)}A = H^{(\alpha)}A - AH^{(\beta)}$（$A$ は任意の演算子）を導入する事によって時間積分が形式的に実行でき，次の様な簡単な形に書き直す事ができる。

$$I(\Omega_{\mathrm{i}},\ \Omega_{\mathrm{s}},\ t) = \mathrm{Tr}\,[A^{\dagger}(\Omega_{\mathrm{i}},\ \Omega_{\mathrm{s}},\ t)\,A(\Omega_{\mathrm{i}},\ \Omega_{\mathrm{s}},\ t)\,\widetilde{\rho}_{\mathrm{m}}], \tag{6}$$

ただし，

$$A(\Omega_{\mathrm{i}},\ \Omega_{\mathrm{s}},\ t) = \int \mathrm{d}\omega\, \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega(t-t_0)} F_{\mathrm{i}}(\omega-\Omega_{\mathrm{i}})\,F_{\mathrm{s}}(\omega-\Omega_{\mathrm{s}}-L^{(\mathrm{gg})}) \times M_{\mathrm{s}} \frac{1}{\omega - L^{(\mathrm{eg})} + \mathrm{i}\,\gamma} M_{\mathrm{i}}^{\dagger} \tag{7}$$

である。上式は共鳴2次光学過程における現象を説明するのに便利な形をしている。(7)における ω は入射光子エネルギーを意味するが，パルス励起なので $F_{\mathrm{i}}(\omega)$ で表わされる幅を持つ。また F_{s} は分光器のスペクトル分解能を表す関数で，その中に現れる $L^{(\mathrm{gg})}$ はラマン散乱光のストークスシフトを与える。光励起後の中間状態における系の動的振舞あるいは緩和現象は形式的にレゾルベント $(\omega - L^{(\mathrm{eg})} + \mathrm{i}\,\gamma)^{-1}$ で記述される。

(6)と(7)より，散乱とルミネッセンスの相関について次の様な事が一般に言える。例として電子格子系について述べるが，以下の議論は特定の系によらない一般性を持つものである。F_{i} と F_{s} が十分幅の狭い関数とし，またフォノンのスペクトルも十分狭いとすると，F_{i} より $\omega - \Omega_{\mathrm{i}} \approx 0$，$F_{\mathrm{s}}$ より $\omega - \Omega_{\mathrm{s}} \mp n\omega_p \approx 0$ $(n=0,\ 1,\ 2,\cdots)$，即ち $\Omega_{\mathrm{s}} \approx \Omega_{\mathrm{i}} \mp n\omega_p$ となりラマン散乱スペクトルを意味する。問題はその時間特性であるが，上記の場合は F_{i} と F_{s} の関数形

が散乱光の時間変化を決める事が(7)より分る。物理的には，散乱過程は虚過程なので，たとえ共鳴に近い場合でも散乱的スペクトル成分の時間変化は入射パルス波形に追随する。

次に，フォノンのスペクトル幅 $\Delta\omega_p$ が無視出来ない場合を考える。この場合は(6)のTrを実行する際に ω_p の分布に関する積分の為に F_{i} と F_{s} のピーク構造はぼかされ，相対的にレゾルベントのピーク構造が現象を支配する様になる。即ち，２次光学スペクトルには Ω_{i} によらないルミネッセンスのスペクトル成分が現れ，それは中間状態の緩和時間で減衰する。この様に，中間状態での緩和現象はパルス励起による（ホット）ルミネッセンスの時間変化に直接反映され，過渡的２次光学過程は比較的強い結合をした系のダイナミックスと緩和現象を調べる有力な手段となる。この問題は最近いくつかの発展が有ったが詳細については文献７を参照されたい。

3. ディスカッション

前節では過渡的共鳴２次光学過程の基礎公式について述べたが，ここではそれにまつわるいくつかの問題について議論しよう。その第１は，２つの理論的取り扱い，ダイナミカル理論（あるいは微視的理論）とストカスティック理論の関係である。２準位量子系とそれと相互作用する多くの自由度を有する外部系との合成系のハミルトニアンは $H = H_{\mathrm{g}}|\mathrm{g}\rangle\langle\mathrm{g}| + H_{\mathrm{e}}|\mathrm{e}\rangle\langle\mathrm{e}|$ と書ける。ただし，外部系により２準位系が混じり合う $|\mathrm{e}\rangle\langle\mathrm{g}|$（及び $|\mathrm{g}\rangle\langle\mathrm{e}|$）を含む過程はないものとした。（通常 $|\mathrm{g}\rangle$ と $|\mathrm{e}\rangle$ のエネルギー差は外部系の量子エネルギーより十分大きく，その過程は問題にしなくて良い事が多い。）H_{g} と H_{e} は一般に外部系の演算子である。２準位系の遷移エネルギーを ε とし，$H_{\mathrm{e}} = \varepsilon + V + H_{\mathrm{g}}$ と書き直し $|\mathrm{g}\rangle\langle\mathrm{g}| + |\mathrm{e}\rangle\langle\mathrm{e}| = 1$ を用いると，ハミルトニアンは $H = (\varepsilon + V)|\mathrm{e}\rangle\langle\mathrm{e}| + H_{\mathrm{g}}$ と書き直せる。H_{g} を消す相互作用表示に移った時のハミルトニアンは $H(t) = [\varepsilon + V(t)]|\mathrm{e}\rangle\langle\mathrm{e}|$，ただし $V(t) = \exp(\mathrm{i}H_{\mathrm{g}}t)V\exp(-\mathrm{i}H_{\mathrm{g}}t)$ である($\hbar = 1$)．$H(t)$ の表式を見て分る様に，励起状態 $|\mathrm{e}\rangle$ が外部系の影響で $V(t)$ で表わされるエネルギー変化を受けている事になる。ダイナミカル理論では $V(t)$ が演算子である事を考慮に入れた取り扱いをし，ストカスティック理論では $V(t)$ を古典的なある確率過程として取り扱う。外部系が非常に多くの自由度を有しかつ十分温度が高い時は $V(t)$ の変化は非常に複雑になり確率過程として捉えた方が見通しが良い事が多い。しかし当然の事ながら外部系の量子効果は捨てられてしまい，系が外部系に及ぼす反作用が無視されてしまう。

以上の事はすでに良く認識されている事であるが，ここで改めて書いたのは共鳴２次光学過程におけるラマン散乱とルミネッセンスの関係に対する理解の仕方が両モデルで異なるためしばしば議論が混乱するからである。$V(t)$ のゆらぎの相関時間 τ_{c} が十分短かい場合には，外部

系（すなわち熱浴）は２準位系の位相の記憶（コヒーレンス）を部分的に忘れさせ，それがルミネッセンス成分の出現をもたらす。つまり２準位系は，非常にランダムで速い周波数揺動のために自分がどんな光子により励起されたのかを忘れてしまい，ルミネッセンス成分が生ずると言ってもよい。この $\tau_c \to 0$ の尖鋭化極限では相関関数 $<V(t)V(0)>$ は $(2/T_2')\delta(t)$ とみなされ，その係数である純位相緩和時間 T_2' が２準位量子系のコヒーレンスの減衰を特徴づけるパラメータとなる。つまり，この場合，４次以上のキュムラントは零になり，また $<V(t)V(0)>$ の関数形は問題とならず，従って外部系の量子効果は本質的ではない。即ち，位相緩和という概念は粗視化によってもたらされたもので，一般に量子系の部分系における統計演算子の非対角要素の消失と混同してはならない。後者は系と外部系の量子相関によるもので一般に可逆であり緩和ではない。

以上述べた尖鋭化の極限では，散乱とルミネッセンスが明確に分離して共存するので混乱はないが，問題は τ_e が有限の場合である。τ_c が有限の場合について述べる前に，ダイナミカル理論では $\tau_c \to 0$ の場合に典型的に現れるルミネッセンスをどう解釈するのかについてまず述べておこう。

τ_c が零という事は，外部系を構成する量子（以下代表してフォノンと呼ぶことにする）のエネルギースペクトルが無限に拡いという事を意味する。ダイナミカルモデルの立場から言うと，光励起された系からの発光は“原理的”にはすべて散乱光（レーリー散乱とラマン散乱）である。そしてフォノンスペクトルが無限に拡い（問題としている発光スペクトル領域が十分に狭いと言っても同じ）場合は，ラマン散乱におけるラマンシフトは連続的にすべての値をとるが，共鳴効果のためラマン散乱光の光子エネルギーが丁度２準位系の遷移エネルギーに等しいラマン過程が最も強く現れる。これがルミネッセンスに他ならない。つまり，拡いフォノンスペクトルに分布と２準位系の鋭い共鳴効果のために，入射光子と放出光子のエネルギー相関が切れてしまうのである。ダイナミカル理論の立場からはルミネッセンスも原理的には光散乱で，入射光子と放出光子の相関の喪失も見かけ上のものあるいは間接的なものである。筆者はダイナミカル理論とストカスティック理論のいずれにも片寄らずに述べているつもりであるがルミネッセンスを“原理的に”すべて散乱であると言い切ってしまうのは，物理的には適切でないと考えている。しかし $\tau_c \neq 0$ の場合には，上記のダイナミカル理論による見方に戻って考える事が重要となる。事情は以下の通りである。$\tau_c \ll D^{-1}$（$D \equiv \sqrt{<V^2>}$：相互作用強度）の極限では，ルミネッセンスは幅 $\Gamma = D^2\tau_c$ の狭いローレンツ型のスペクトルになるが，D が大きくなる（あるいは τ_c が長くなる）とスペクトル幅は広くなり，相対的にフォノンスペクトル幅の有限性が問題となってくる。具体的には $<V(t)V(0)>$ は単調減少関数ではなく一般

に減衰振動的振舞をする。その特徴的な周波数をω_pとすると，$\pm n\omega_p$ ($n=1, 2, \cdots$) だけ入射光子エネルギーからシフトしたラマン散乱が現れる事になる。しかし$V(t)$のパワースペクトルは$<V(t)V(0)>$の減衰に対応した幅を持つので前述の理由によりルミネッセンスも現れる。この様にラマン散乱とルミネッセンスはもともと明確に分けられるものではない。$V(t)$をマルコフ過程として取り扱うストカスティック理論では$<V(t)V(0)>$は単なる指数関数であるためラマン散乱が$<V(t)V(0)>$の関数形より生ずるという事にならない。従ってラマンシフトを与える自由度は最初からシステムにとり込んでおかなくてはならない（例えば3準位モデル）。ストカスティック理論においてτ_cの有限性は，ブロードラマンと呼ばれる成分を導くがこれはδ関数的なラマン散乱とは区別される。もともとラマンシフトを与える自由度と$V(t)$に関与する自由度が最初から明確に分れている場合はそれで良いが，同一の自由度がラマン成分とルミネッセンス成分の両方を引き起す一般の場合は，ラマンとブロードラマンの区別はもともと全く意味がなく，また$D\tau_c \neq 0$の場合は前述の様にルミネッセンスとラマン散乱の明確な区別も出来ない。しかし，その場合でもラマン散乱とルミネッセンスは多かれ少なかれ有意の差異を持って現れるわけで，それは系の動的及び散逸的振舞の両側面を反映したものになっている。

次に共鳴光学過程として重要な問題に非線形光学過程がある。その第1は，前述の共鳴2次光学過程，つまり共鳴光散乱において単に入射光強度が大きくなった場合に現れるスペクトルの幅や形状の変化である。第2は，上記の現象と質的に異なった，指向性を持ったコヒーレントな放出光をもたらす非線形光学過程である。この指向性は光の波長より十分広い領域に存在する多くの散乱中心（原子や分子）のいずれに光子が吸収されたか決め得ないという量子的不確定性に由来する。半古典的には個々の散乱中心からの振動双極子から放出される光の干渉により指向性が生ずると言ってよい。従って，このコヒーレントな非線形光学過程は，散乱中心の基底状態と励起状態の量子力学的重ね合せの状態を直接に観測していることになる。従って散逸系での量子的コヒーレンスの緩和，つまり位相緩和や，強結合電子格子系での格子緩和のダイナミックスを探る有力な手段となる。非線形過程というのは一般に多種多様な現象をもたらしここでとても書き切れるものでないが，相互作用をしている多体系での可逆性と不可逆性の問題を2連光パルス励起による光子エコーにより調べる事に関しては文献8を参照されたい。

参考文献

1. P. A. M. Dirac, *The Principle of Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 1958).

2. W. Heitler, *The Quantum Theory of Radiation* (Oxford University Press, 1954).

3. M. Aihara and A. Kotani, Solid State Commun. **59** (1986) 32.

4. M. Hama and M. Aihara, Phys. Rev. **A35** (1987) 4842 ; **B36** (1987) 818.

5. K. Maruyama, F. Shibata and M. Aihara, submitted to Physica A.

6. 相原正樹, 固体物理 **21** (1986) 857.

7. S. Muramatsu, M. Aihara and K. Nasu, J. Phys. **C19** (1986) 2585.

8. 相原正樹, 固体物理「光物性特集号」(1987年)